

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A-1 9

(11)Publication number : 09-040482
(43)Date of publication of application : 10.02.1997

51)Int.CI.

C05B 17/00
C02F 1/34
C02F 1/46
C02F 1/461
C25B 1/00
// C23C 18/16

21)Application number : 07-209189

(71)Applicant : NIPPON TECHNO KK

22)Date of filing : 25.07.1995

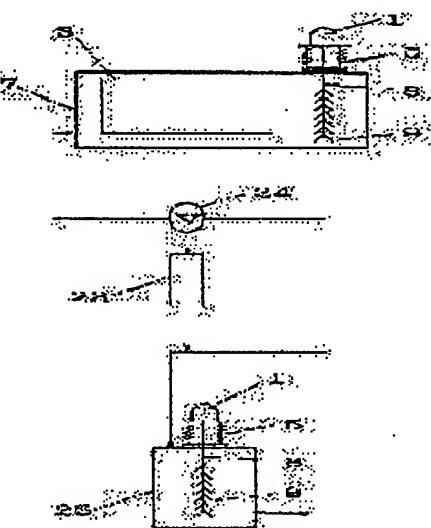
(72)Inventor : OMASA TATSUAKI

54) PRODUCTION OF FERTILIZER AQUEOUS SOLUTION FROM ELECTROLESS NICKEL PLATING WASTE LIQUID AND DEVICE

57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To convert a phosphorus component in a treating liquid into a phosphoric acid fertilizer aqueous solution and utilize electroless Ni plating waste liquid by performing an electrolytic oxidation treatment without diluting the electroless Ni plating waste liquid, as it is.

SOLUTION: A production method of a fertilizer aqueous solution from the waste liquid comprises a process for feeding the electroless Ni plating waste liquid to an electrolytic oxidation tank 7 provided with at least a pair of electrodes and vibration agitators 1, 5, 8, 9 for vibrating and stirring the tank inside, and performing electrolytic oxidation, a process for removing harmful metals by treating the waste liquid treated by this process with ion-exchange (an ion exchange body 23) or with an adsorption treatment and a process for neutralizing the treating liquid (a neutralizing tank 25).



EQUAL STATUS

Date of request for examination] 28.03.1997

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 2911393

Date of registration] 09.04.1999

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40482

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51)Int.Cl. [®] | 識別記号 | 府内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|--------------|--------|
| C 05 B 17/00 | | 9356-4H | C 05 B 17/00 | |
| C 02 F 1/34 | ZAB | | C 02 F 1/34 | ZAB |
| 1/46 | ZAB | | 1/46 | ZAB |
| 1/461 | | | C 25 B 1/00 | A |
| C 25 B 1/00 | | | | Z |

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全10頁) 最終頁に続く

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-209189 | (71)出願人 | 392026224 日本テクノ株式会社 東京都大田区池上6丁目8番5号 |
| (22)出願日 | 平成7年(1995)7月25日 | (72)発明者 | 大政 龍晋 神奈川県藤沢市片瀬山5丁目28番11号 |

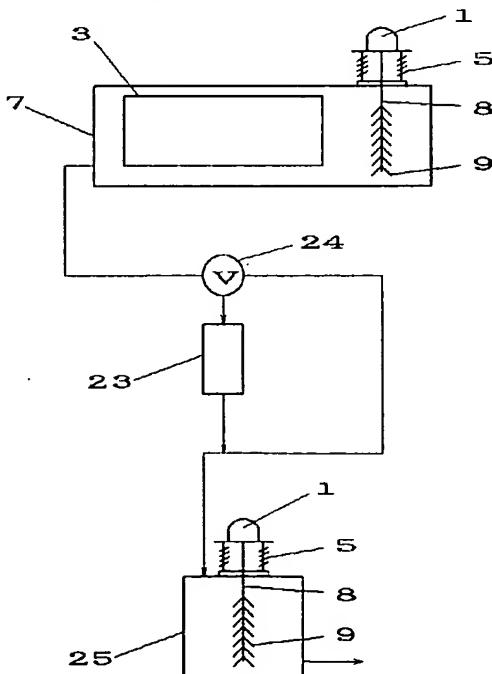
(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54)【発明の名称】 無電解ニッケルめっき廃液から肥料水溶液を製造する方法と装置

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、無電解ニッケルめっき廃液を希釈することなく、そのまま電解酸化処理することにより、処理液中のリン成分をリン酸肥料水溶液に変換し、無電解ニッケルめっき廃液の有効利用を計る点にある。

【構成】 少なくとも1対の電極とその槽内に振動搅拌するための振動搅拌機を備えた電解酸化槽7に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程、前記工程で処理された廃液をイオン交換処理または吸着処理して有害金属を除去する工程および前記処理液を中和する工程よりなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行うことを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法。

【請求項2】 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程と、前記工程で処理された廃液を中和することを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法。

【請求項3】 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程および前記工程で処理された廃水をイオン交換処理または吸着処理して有害金属を除去することを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法。

【請求項4】 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程、前記工程で処理された廃液をイオン交換処理または吸着処理して有害金属を除去することを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法。

【請求項5】 中和工程で用いる中和剤がKOHを含有するものである請求項2または4記載の肥料水溶液を製造する方法。

【請求項6】 (A) 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機とを備えた電解酸化槽および

(B) 中和槽よりなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項7】 (A) 少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機とを備えた電解酸化槽

(B) 電解酸化槽からの処理液中に含まれる有害金属をイオン交換により除去するためのイオン交換体または金属イオン吸着体充填槽および

(C) 中和槽よりなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項8】 前記振動攪拌機が振動モーターを備えた振動発生部とそれに接続した振動軸および振動軸に回転不能に固定された一段または多段の振動羽根部によりなり、かつ該振動羽根部は振動によりその先端近傍がしなうものである請求項6または7記載の無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項9】 前記振動発生部が下方に垂直に伸びた三本以上の支持棒、それに対応して電解酸化槽側から上方に垂直に伸びた支持棒および上下支持棒を取り巻くスプ

リングにより支持されているものである請求項6、7または8記載の無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項10】 前記振動モーターがインバーターにより25~500Hzの間の任意の振動を発生できるものである請求項6、7、8または9記載の無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項11】 前記振動羽根部が振動棒の直角方向を0°としたとき、(+)から(-)のいずれかの方向に5~30°傾斜している請求項6、7、8、9または10記載の無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【請求項12】 前記振動発生部と前記振動棒との接続部に、振動応力分散手段が設けられている請求項6、7、8、9、10または11記載の無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無電解ニッケルめっき廃液から肥料水溶液を製造する方法と装置に関する。

【0002】

【従来技術】無電解ニッケルめっき浴には、めっきをしようとするニッケルの塩のほかに、次亜リン酸ナトリウムのようなリン酸塩が含まれており、このリン酸イオンはしばしば極めて安定な錯塩を形成しているため、除去が極めて困難である。

【0003】本発明者は、先に特願平7-112386号において、無電解めっき廃液を電解酸化により処理する廃液処理装置を提案した。

【0004】しかし、前記発明によっても、リン成分の完全除去のためには、極めて長時間の電解酸化処理が必要であったり、場合によっては充分な除去が困難なことがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、無電解ニッケルめっき廃液を希釈することなく、そのまま電解酸化処理することにより、処理液中のリン成分をリン酸肥料水溶液に変換し、無電解ニッケルめっき廃液の有効利用を計る点にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第一は、少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行うことを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法に関する。

【0007】本発明の第二は、少なくとも1対の電極とその槽内を振動攪拌するための振動攪拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程と、前記工程で処理された廃液を中和するこ

とを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法に関する。

【0008】本発明の第三は、少なくとも1対の電極とその槽内を振動搅拌するための振動搅拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程および前記工程で処理された廃水をイオン交換処理または吸着処理して有害金属を除去する工程よりもなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法に関する。

【0009】本発明の第四は、少なくとも1対の電極とその槽内を振動搅拌するための振動搅拌機を備えた電解酸化槽に無電解ニッケルめっき廃液を供給して電解酸化を行う工程、前記工程で処理された廃液をイオン交換処理または吸着処理して有害金属を除去する工程および前記処理液を中和する工程よりもなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液より肥料水溶液を製造する方法に関する。

【0010】本発明の第五は、

(A) 少なくとも1対の電極とその槽内を振動搅拌するための振動搅拌機とを備えた電解酸化槽
および

(B) 中和槽

よりなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置に関する。

【0011】本発明の第六は、

(A) 少なくとも1対の電極とその槽内を振動搅拌するための振動搅拌機とを備えた電解酸化槽
(B) 電解酸化槽からの処理液中に含まれる有害金属をイオン交換により除去するためのイオン交換体または金属イオン吸着体充填槽

および

(C) 中和槽

よりなることを特徴とする無電解ニッケルめっき廃液からの肥料水溶液の製造装置に関する。

【0012】本発明の電解酸化の好ましい条件は、

電気量* : 1~20アンペア/リットル

電流密度 : 3~15A/dm²

浴温度 : 20~80°C

電極間距離 : 5~10cm

pH : 3.5~6.0

(* : 処理液1リットル当たりに流す電流)

である。

【0013】無電解ニッケルめっき液は、

(A) 主成分

1. ニッケル金属塩

2. 還元剤: 次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、ヒドラジンなど

(B) 補助成分

1. pH調整剤: 水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基性化合物、無機酸、有機酸など

2. 緩衝剤 : クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどのオキシカルボン酸系

ほう酸などの無機酸で解離定数の低いもの

有機酸、無機酸のアルカリ塩など

3. 錫化剤 : 有機酸のアルカリ塩、トリエタノールアミン、エチレンアミン、グリシンなど

4. 促進剤 : 硫化物、ふっ化物

5. 安定剤 : 鉛の塩化物、硫化物、硝化物など

6. 改良剤 : 界面活性剤など

が含まれており、めっきの進行とともにバランスが相違して老化する。このような無電解ニッケルめっき廃液を本発明の電解酸化処理条件で処理すると、処理液中のニッケル金属は0~30ppm程度に低下する。

【0014】無電解ニッケルめっき廃液を電解酸化処理した処理液のpHは、無電解ニッケルめっき液中に含まれる緩衝液の種類あるいは電解酸化の条件などによって酸性から中性の範囲に分布している。したがって、処理液のpHが酸性の場合にはアルカリにより中和することが必要となる。

【0015】本発明における振動搅拌機としては、本発明者が開発した特公平6-71544号公報、特開平6-287799号公報、特開平6-304461号公報記載の発明および特願平5-245950号、特願平6-337183号の発明がいずれもが使用できるが、基本的には本発明の振動搅拌機は、振動モーターを備えた振動発生部とそれに接続した振動軸および振動軸に回転不能に固定された一段または多段の振動羽根部によりなり、かつ該振動羽根部は振動によりその先端近傍がしなり、これにより系が振動と流動をおこして搅拌されるものである。

【0016】また、本発明においては、振動発生部と電解酸化槽とは、図3の振動発生部から下方に垂直に伸びた三本以上、好ましくは四本の支持棒、それに対応して電解酸化槽側から上方に垂直に伸びた支持棒および上下支持棒を取り巻くスプリングにより係合されていることが好ましい。とくに、上と下の支持棒は前記スプリングにより非接触状態に保たれていることが好ましい。これにより、振動発生部に横ゆれが発生しても前述の係合部分でうまく横ゆれを吸収することができ、装置全体に好ましくない横ゆれの発生、それに伴う騒音の発生を防止することができる。

【0017】この横ゆれ防止機構を備えた振動搅拌機は、図3、図4、図5に示し、これらの図における横ゆれ防止機構の拡大図は、図6に示す。図中5はスプリング、46は電解酸化槽またはそれに設けられた架台あるいは補強部材、47は基本振動部材または振動伝達部材より下方に垂直に伸びた支持棒、48は前記46より上方に垂直に伸びた支持棒である。

【0018】振動の程度は通常10~60Hz程度で充分であるが、より振動数を高めたいときには500Hz

位まで上げることができる。振動数が高い場合には振動発生部と振動棒との接觸近辺に振動応力の集中によるひび割れや破断が発生する所以があるので、この部分に振動応力分散手段（本出願人の特願平6-337183号の出願に詳述しており、この技術のすべてが本発明でも使用できる）を設けることが好ましい。

【0019】一つの振動応力分散手段は、振動発生部と振動棒の接続部において、振動発生部の下部または上部と下部の振動棒の周りに設けられるゴム質リングであり、その長さは振動棒の直径より長く、通常、振動棒の直径の3~8倍であり、かつその太さは振動棒の直径より1.3~3.0倍とくに約1.5~2.5倍大きいものが好ましい。別の見地から述べれば、振動棒の径が10~16mmの丸棒であるときは、ゴム質リングの肉厚は10~15mmが好ましく、振動棒（丸棒）の直径が20~25mmのときは、ゴム質リングの肉厚は20~30mmが好ましい。例えば、図7に示すように、振動伝達部材3に振動棒8を連結するに当り、振動伝達部材

| 振動モーターの出力 |
|---------------|
| 75W(200V、3相) |
| 150W(200V、3相) |
| 250W(200V、3相) |
| 400W(200V、3相) |
| 750W(200V、3相) |

なお、モーター出力を3KWにすれば100m³の容量のものを充分攪拌できる。

【0022】通常、振動モーターは、電解酸化槽上、電解酸化槽側壁にあるいは固い床上に架台をおきその上にセットする。槽の厚みが薄く（ステンレス槽5mm以下）液の振動によりタンク側壁や床面に振動が伝えられる場合は槽の外側に架台を設置することが好ましい。槽の厚みが5mm以下の場合には、槽の側壁にバンドを締めるような要領で補強部材を付設し、そこに振動発生部を設置するとよい。振動モーターの発生する振動は、基本振動部材を介して振動棒に伝えられる。この場合、振動モーターは通常基本振動部材の上側に設ける（図4、図5参照）よりも下側に吊り下げる形でセットする（図3参照）ことが好ましい。このようにすることにより重心を下げることができ、横ぶれの発生を少なくすることができる。

【0023】例えば、図3に示すように電解酸化槽7上に弾性体11を介して架台6を載置し、その上にスプリング5付支持枠上に基本振動部材2を設け、これに振動モーター1を取付ける。取付けは図4、図5に示すように基本振動部材2の上方であってもよいが、下方に取付けた方が振動発生源の重心が下がり、不要の横ぶれを防止することができる。図3では振動モーター1は基本振動部材2に吊り下げられている。このケースにおいては振動伝達部材3は不要であり、小型化が可能である。振動モーター1は必ずしも電解酸化槽7上に設ける必要は

3の所定の穴に振動棒8を通し、振動棒8の端部をナット12、13、ワッシャーリング16により固定し、一方、振動伝達部材3の反対側は、振動棒8の下部または上部と下部に前記のゴム質リング18を挿入し（図は下部のみに挿入）、ナット14、15などにより固定する。

【0020】前記ゴム質リングは、硬い天然ゴム、硬い合成ゴム、合成樹脂等のショアA硬度80~120、好ましくは90~100の硬質弹性体により構成することができる。とくに、ショアA硬度90~100の硬質ウレタンゴムが耐久性、耐薬品性の点で好ましい。

【0021】振動は、25~500ヘルツ(Hz)、好ましくは25~400ヘルツ(Hz)、とくに好ましくは25~300ヘルツ(Hz)の振動を発生する振動モーターなどにより行う。振動モーターの出力と攪拌容量の関係は、通常の水溶液の場合おおよそ下記のとおりである。

【表1】

| 攪拌容量 |
|---------------|
| ~200リットル |
| 200~350リットル |
| 350~800リットル |
| 800~1500リットル |
| 1500~2500リットル |

なく、基本振動部材あるいは振動伝達部材を電解酸化槽の外側まで延長し、その延長された基本振動部材の上側または下側に振動モーターを取付け、その振動を振動棒に伝えることができる。

【0024】また、図3に示すように、振動棒8を振動モーターの両側に2本取付けることもできるし、図5に示すように1本だけをとりつけることもできる。1本の場合は、図2や図5に示す要領で振動羽根板をとりつけ、2本の場合は、図3、図4に示す要領で振動羽根板をとりつけることができる。

【0025】振動モーターによる振動羽根部先端の振動幅は、3~20mm程度、振動モーターの振動数はインバーターによりHzをどの程度に決定するかによって決まるが、振動羽根板の振動数は通常200~3000v/tm（振動数/分）、好ましくは400~800v/tmであり、振動モーターの回転数は通常400~4000r.p.m.である。

【0026】回転しない振動羽根部は、振動羽根板と振動羽根板用固定部材よりなるか、振動羽根板を複数枚重ねたもの、あるいは振動羽根板と振動羽根板用固定部材を一体成形したものを使用することができる。

【0027】前記振動羽根板は、材質として、好ましくは薄い金属、弾力のある合成樹脂、ゴム等が使用できるが、振動モーターの上下の振動により、少なくとも羽根板の先端部分がフランジャー現象（波を打つような状態すなわちしなりを発生する状態）を呈する厚みであり、こ

れにより系に振動に加えて流動を与えることができる。金属の振動羽根板の材質としてチタン、アルミニウム、銅、鉄、ステンレス鋼、これらの合金が使用できる。合成樹脂としては、ポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂、ポリプロピレンなどが使用できる。振動エネルギーを伝えて振動の効果を上げるために厚みは特に限定されないが一般に金属の場合は0.2~2mm、プラスチックの場合は0.5~10mmが好ましい。過度に厚くなると振動攪拌の効果が減少する。

【0028】振動羽根板の材質として弾性のある合成樹脂、ゴム等を使用する場合には、厚みは特に限定されないが一般に1~5mmが好ましいが、金属たとえばステンレスの場合は0.2~1mmたとえば0.5mmのものが好ましい。また、振動板の振幅は、2~30mm、好ましくは5~10mmである。

【0029】振動軸に対し振動羽根部は一段又は多段に取り付けることができる。振動羽根部を多段にする場合、振動モーターの大きさにより5~7枚が好ましい。多段の段数を増加する場合、振動モーターの負荷を大きくすると振動巾が減少し、振動モーターが発熱する場合がある。振動軸に対し振動羽根部の角度は水平でもよいが、傾斜角度 α （図8のA参照）が5~30度、とくに10~20度に傾斜させて振動に方向性をもたせることが好ましい。とくに本発明においては、下向きの傾斜とすることが好ましい。これにより液の流動を一層促進することができる。

【0030】振動羽根板は振動羽根板用固定部材により上下両面から挟みつけて振動棒に固定することにより振動羽根部を形成することができる。振動羽根板がステンレスのような金属製の場合、振動羽根板と振動羽根板用固定部材の間に耐薬品性の合成樹脂シート、例えばポリテトラフルオロエチレンのような弗素系樹脂に代表される合成樹脂のシートを介在させることが好ましい。これにより振動羽根板の寿命をいちじるしく延ばすことができる。前記合成樹脂の厚みに格別の制限はないが通常1~3mmで充分である。また、図8のAに示すように振動羽根板用固定部材10と振動羽根板9が振動軸の側面からみて一体的に傾斜および／またはわん曲していることが好ましい。わん曲している場合でも、全体として前述のように5~30度とくに10~20度の傾斜をもたせることができることが好ましい。振動羽根板と振動羽根板用固定部材が同一の傾斜および／またはわん曲面をもつ方が振動応力を分散するのに有効であり、とくに振動周波数が高くなったときは、これにより振動羽根板の破損を回避することができる。

【0031】また、振動羽根板と振動羽根板用固定部材は例えばプラスチックスを用いて一体成形することにより製造することもできる（図8のC参照）。この場合は振動羽根板と、振動羽根板用固定部材を別々に使用する場合に較べて、その接合部分に被処理物が浸入、固着し、洗浄に手間がかかるという欠点を回避することができる。また、図8に示すように羽根板と固定部材を一体化したことにより、厚みの段差が発生せず、応力集中を避けることができるので、羽根板の破損を避けることができる。

【0032】振動羽根部に傾斜および／またはわん曲を与えた場合には、多数の振動羽根部のうち、下位の1~2枚を下向きの傾斜および／またはわん曲とし、それ以外のものを上向きの傾斜および／またはわん曲とすることもできる。このようにすると、攪拌槽底部の攪拌を充分行うことができ、下部に溜りが発生するのを防止することができる。

【0033】振動羽根部の振動に伴って発生する振動羽根板の“しなり現象”的度は、振動を与える周波数、振動羽根板の長さと厚み、被攪拌物の粘度、比重などによって変化するので、与えられた周波数においてもっともよく“しなる”長さと厚みを選択することが好ましい。周波数と振動羽根板の厚みを一定にして、振動羽根板の長さを変化させてゆくと、振動羽根板のしなりの程度は図9に示すように長さ（固定部材より先の部分の長さ）が大きくなるに従ってある段階までは大きくなるが、それをすぎるとしなりは小さくなり、ある長さはときにはほとんどしなりがなくなり、さらに振動羽根板を長くするとまたしなりが大きくなるという関係をくりかえすことが判ってきた。その様子のモデルを図9に示す。

【0034】したがって、振動羽根板の長さ（固定部材より先の部分の長さ）は、好ましくは、第1回目のピークを示す長さか、第2回目のピークを示す長さを選択することが好ましい。第1回目のピークを示す長さにするか、第2回目のピークを示す長さにするかは、系の振動を強くするか、流動を強くするかによって適宜選択できる。第3回目のピークを示す長さを選択した場合は、振動巾が小さくなる。

【0035】周波数37~60Hz、75WでSUS304製の振動板のいろいろの厚みのものについて、ほど第1回目のピークを示す長さ、第二回目のピークを示す長さを求めたところ、つぎのような結果が得られた。

【0036】
【表2】

| 厚み (mm) | 第1回目ピーク の長さ (mm) | 第2回目ピーク の長さ (mm) |
|------------|---------------------|---------------------|
| 0.10 | 約15 | - |
| 0.20 | 約25 | 約70 |
| 0.30 | 約45 | 110~120 |
| 0.40 | 約50 | 140~150 |
| 0.50 | 約55 | |

なお、この実験における長さは、振動羽根板用固定部材の先端から振動羽根板の先端までの長さ（図8のAにおけるmの長さ）で示したものであり、振動棒中心から前記固定部材先端部までの長さ（図8のAにおけるnの長さ）は27mm、振動羽根板の傾斜角 α は上向き15°の場合である。

【0037】本発明では、振動搅拌に加えて、必要に応じてエアレーションも併用することができ、散気管をタンク底部に設置することもできるが、系は水素が発生しているので、爆氣を形成しないように注意することが好ましく、モータも防爆型とすることが好ましい。また、発生する塩素ガスなどを効率よく排氣するため槽上部に排氣用フードをつけることが好ましい。

【0038】本発明で用いる陰極は、回収金属が電着しやすく、また電着したものを後で容易に剥離できるものであることが好ましい。また、陽極としては、電流が流れやすく、かつ不溶性で消耗しないものが好ましく、とくに酸化鉛被覆電極が好ましい。本発明実施例で使用している好ましい電極は、陰極がステンレス電極（例、SUS304）であり、陽極は、チタン基板上に α 型二酸化鉛層を、ついで β 型二酸化鉛層を被覆し、全酸化鉛層を0.5~1mmとした穴あき板を使用した。これらの電極の使用により電流密度を上げることができた。

【0039】ニッケルイオンの除去を完璧にし、安全性を計るために、イオン交換体や吸着体の層を通しては、イオン交換樹脂、キレート形成性樹脂、イオン交換兼キレート形成性樹脂（例えば、日本テクノ（株）、商品名：メタライト）、亜炭、木炭、活性炭などを挙げることができる。

【0040】前記イオン交換体や金属イオン吸着体を入れた充填槽は、電解酸化槽と中和槽の中間に設けることもできるが、電解酸化槽と該充填槽の間を循環させながら電解酸化を行った後、中和槽に送る手段を採用することもできる。

【0041】中和工程で用いる中和剤としては、アルカリ性のものであり、植物に害を与えないものであれば、とくに制限はないが、KOHやNH₄OHを用いれば、KやNH₄が肥料の有効成分として寄与することができ

る。Kが不要の場合はNaOHで充分である。

【0042】

【実施例】以下に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0043】実施例1（図1、図2参照）

（1）使用廃液の組成

硫酸ニッケル30g/リットル（ニッケル5200ppm、COD15,000ppmに相当）、次亜リン酸ナトリウム30g/リットル、グリシン20g/リットルを主成分とするもの

（2）電解酸化槽7と電極21

図1に示すように、FRP製電解酸化槽7は、W500mm×L1100mm×H700mm、容量300リットルのFRP製のものであり、陽極としては、チタン板上に α 型過酸化鉛層を、ついで β 型二酸化鉛層を被覆し、全酸化鉛層を0.5~1mmとした穴あき板（W180mm×H900mm×3mm）9枚を使用した。陰極としてはSUS-304にハンチング加工をほどこしたもの（W180mm×H800mm×3mm）12枚を使用した。

（3）振動搅拌機22

2本の振動棒に、6枚のSUS-304製、厚さ0.5mm振動羽根板を振動棒の直角方向から下方に15°傾斜させてとりつけ、前記振動棒は、インバータ付振動モータ（150W×200V、3相）により駆動する。

（4）操作

（イ）電極間距離を50mmに保って、前記廃液300リットルを電解酸化槽に投入し、これに電解促進剤1.5リットルを加えた後、1000Ampの整流器を経て電極に12V、3~5A/リットルの電流を流し電解酸化を行う。一方、振動搅拌機には、インバータにより40Hzの振動を発生させ、電解酸化槽内の廃液を振動搅拌する。操作開始当初は、加熱ヒーターにより浴温を40~50°Cとしておく。電解酸化の進行につれて約4時間後には浴温は70~80°Cとなり、処理液のニッケル含有量が8ppmになった。このときのpHは4.5であった。

（ロ）この処理液を、図2に示すように切換弁23を、亜炭を充填したカラム23に通すようにして、亜炭を充

填したカラム23を通過させたところ、ニッケル含有量は0 ppmとなった。

(ハ) 前記(ロ)の工程から得られた処理液に、苛性カリ溶液を加えつつ中和槽25内で振動搅拌を行い、pH 6.5~7.0とした。なお、この工程では振動搅拌は必須要件ではないが、この工程でも振動搅拌を使用すると、使用する中和剤の濃度が有効に使用することができる。

(ニ) かくして、約300リットルのリン酸カリタイプの肥料水溶液が得られた。この液中のリン含有率は約10%であった。

【0044】実施例2

実施例1は電解酸化を4時間行ったが、本実施例では、その後さらに4時間、70~80°Cに保って電解酸化を行った。処理液中のニッケルは0 ppmであった。そこで、図2の切換弁24を操作して、処理液を直接中和槽25に送り、ここで苛性カリ水溶液を用いてpHを6.5~7.0になるよう中和した。生成した肥料水溶液中のP含有量は5%程度であった。

【0045】実施例3

実施例1の中和剤をNaOH水溶液としたほかは、実施例1を繰り返した。

【0046】実施例4

使用廃液の組成

| | |
|------------|-----------|
| 硫酸ニッケル | 20 g/リットル |
| クエン酸ナトリウム | 30 g/リットル |
| 次亜リン酸ナトリウム | 15 g/リットル |
| NaOH | 5 g/リットル |

実施例1と同様の装置を同様の条件で使用した。ただし、電解酸化に先立ち、硫酸によりpH 4~5に調整し、当初温度40~50°Cで電解酸化を開始する。6時間後70~80°Cになった。このときの処理液のpHは7であり、ニッケル含有量は7 ppmであった。この処理液を図2で示すように亜炭（黒色粒状、見掛け比重0.7 kg/リットル、含水率約30%、粒度1~3 mm）を充填したカラム23に液空間速度0.5で通し、有害金属を除いた。得られた処理液はリン含有肥料水溶液として有用である。

【0047】実施例5

実施例1~4で得られた肥料水溶液を与えて大根を育てたところ、水のみのものに較べて、発芽、成長すべての面において優れていた。大根を採取し、有害物質が含有されているかどうかを分析したところ、有害レベルの物質は含まれていないことが確認された。

【0048】

【効果】

(1) 本発明により、無電解ニッケルめっき廃水に多量に含有されているリン成分を有効利用しながら無電解ニッケルめっき原液となる廃液をうすめることなく、再利用が可能となった。

(2) 中和剤として、KOH、NH₃、NH₄OHを使用すれば、一層肥料効果を高めることができる。

(3) 本発明により得られた肥料水溶液は、そのまゝ肥料水溶液として植物に適用できる。

(4) 電解酸化工程に振動搅拌を用いることにより、ニッケルの除去を効率よく行うことができるとともに発生するガスを効率よく系より除去することができる。

(5) 電解酸化工程でエアレーションを行う必要がないので、エアレーションに伴う強烈な異臭の発生を抑えることができる。

(6) 従来の電解酸化処理に較べてミストの発生が少ない。

(7) ニッケルは高収率で回収できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いた本発明の廃水処理装置の上面図である。

【図2】本発明のフローシートを示す。

【図3】本発明で用いる振動搅拌機の1具体例を示す断面図である。

【図4】本発明で使用できる振動搅拌機の1つの具体例を示す断面図である。

【図5】本発明で使用できる振動搅拌機の他の具体例を示す断面図である。

【図6】本発明の振動吸収機構（横ゆれ防止機構）の1例を示す拡大断面図である。

【図7】本発明で用いる振動搅拌機における振動応力分散手段としてゴム質リングを用いた場合の拡大断面図である。

【図8】AとBは、振動羽根板と振動羽根固定部材による振動搅拌部材を示し、Aは断面図、Bは平面図であり、CはA、Bのものを一体化して成形した場合の断面図である。

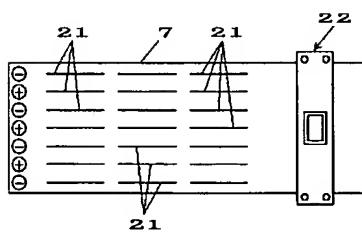
【図9】振動羽根板の長さとしなりの程度の関係をモデル的に示すグラフである。

【符号の説明】

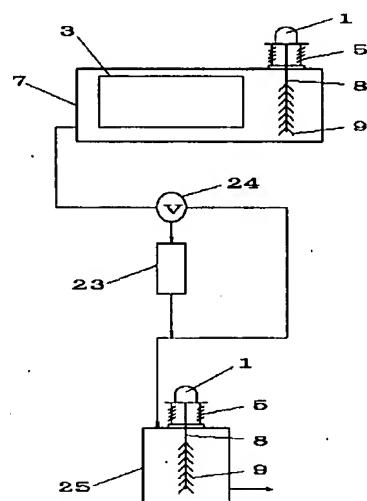
- 1 振動モーター
- 2 基本振動部材
- 3 振動伝達部材
- 4 接続部
- 5 スプリング
- 6 架台
- 7 電解酸化槽
- 8 振動棒
- 9 振動羽根板
- 10 振動羽根板固定部材
- 12 ナット
- 13 ナット
- 14 ナット
- 15 ナット
- 16 ワッシャーリング

- | | |
|----------------------------|--|
| 17 振動棒のネジ溝 | 26 ポンプ |
| 18 ゴム質リング | 30 スペーサー |
| 21 電極 | 46 電解酸化槽またはそれに設けられた架台あるいは補強部材 |
| 22 振動攪拌機 | 47 基本振動部材またはそれに設けられた架台あるいは補助部材より下方に垂直に伸びた支持棒 |
| 23 イオン交換体またはイオン吸着体を充填したカラム | 48 前記46より上方に垂直に伸びた支持棒 |
| 24 切換弁 | |
| 25 中和槽 | |

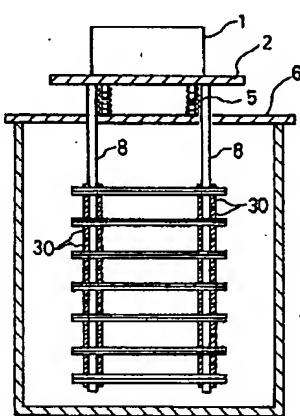
【図1】



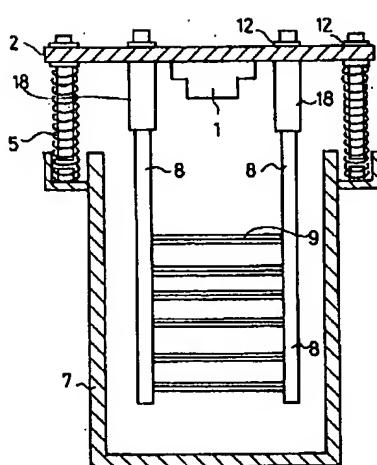
【図2】



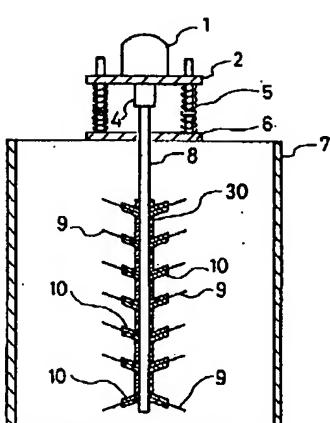
【図4】



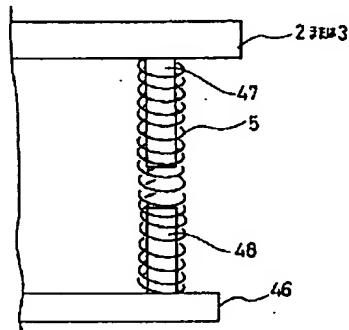
【図3】



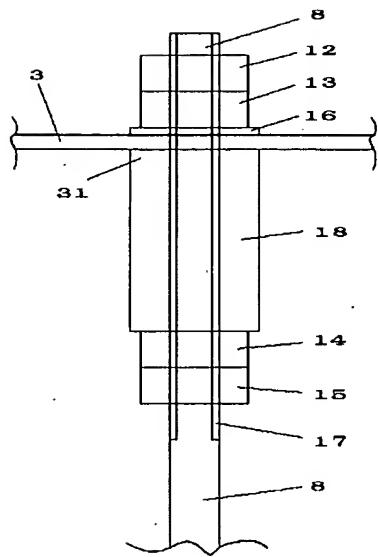
【図5】



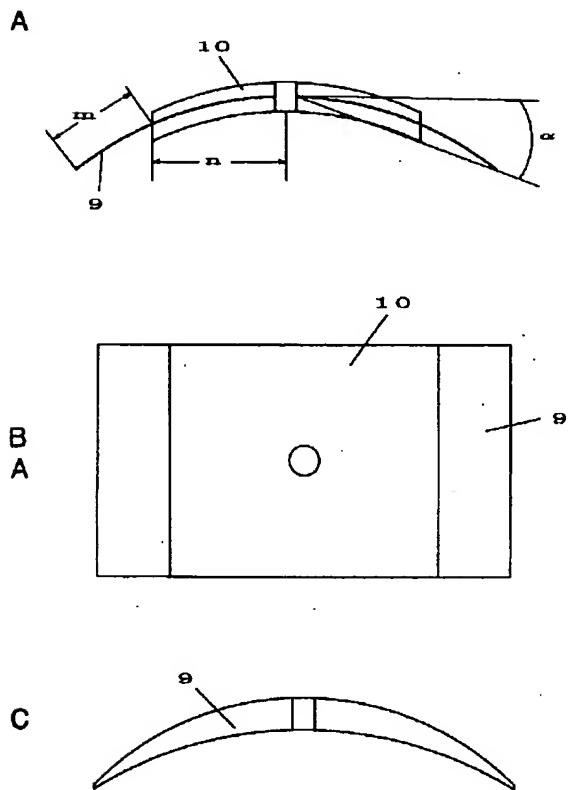
【図6】



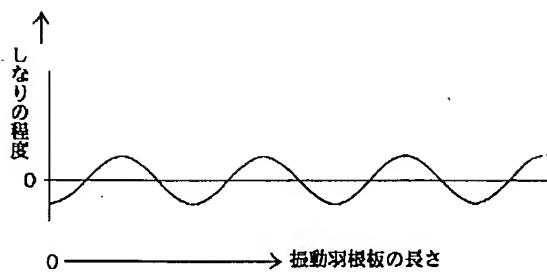
【図7】



【図8】



【図9】



【手続補正書】

【提出日】平成7年12月21日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

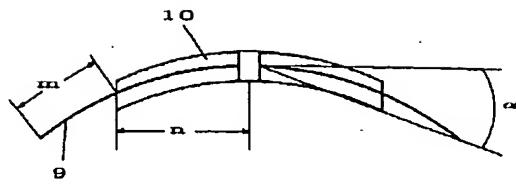
【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

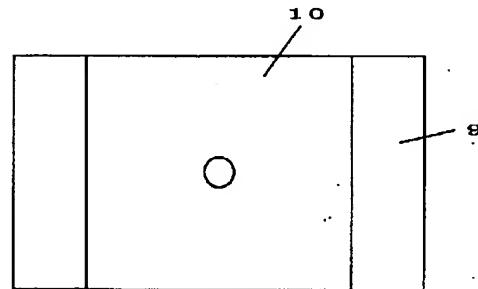
【補正内容】

【図8】

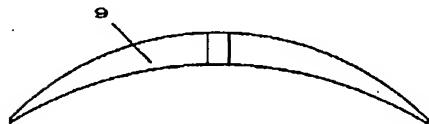
A



B



C



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C 25 B 1/00
// C 23 C 18/16

識別記号

府内整理番号

F I

C 23 C 18/16
C 02 F 1/46

技術表示箇所

C

101 B